
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang
Sidang Akademik 2008/2009

June 2009

KTT 212 – Inorganic Chemistry II
[Kimia Takorganik II]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of **SEVENTEEN** printed pages before you begin the examination.

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions.

SECTION A, is **COMPULSORY** to answer all. **SECTION B**, select and answer **TWO** (2) questions only.

Begin the answers to each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

If a candidate answers more than five questions, only the answers to the first five questions in the answer sheet will be graded.

Appendix: Tanabe-Sugano Diagram

...2/-

SECTION A

1. (a) Give five physical properties of *d*-block metals. (5 marks)
- (b) What is meant by an electroneutrality principle? Consider a complex ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, according to electroneutrality principle, for the complex to be stable what would you expect the charges on the central metal and the ligands be? Draw the structure to indicate the charges and the geometry of this complex. (6 marks)
- (c) In the synthesis of coordination complexes, name three basic methods that can be used to characterize the isolated products. (6 marks)
- (d) What is meant by linkage isomerism? Give one example. (3 marks)
2. (a) Ferric ion (Fe^{3+}) forms the complexes $[\text{FeF}_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ with fluoro (F^-) and cyano (CN^-) ions.
- (i) Correlate the absorption of light (in term of wavelength) with the respective Fe complexes.
- (ii) Calculate the magnetic moments (spin-only) for $[\text{FeF}_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- (iii) Describe the difference of the crystal field stabilization energy (in term of D_q) between $[\text{FeF}_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. (15 marks)
- (b) Explain the effect on the *d*-orbital energies when an octahedral complex is stretched along the *z* axis. This operation results in a square-planar complex. (5 marks)

- 3 -

3. (a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ has a two-humped absorption peak near 1000 nm. By using the appropriate Tanabe-Sugano diagram, account for the most likely origin of this absorption. Then, account for the splitting of the absorption band.

(10 marks)

- (b) Compare the ability of metals to form coordination and π bonding with CO, NO (nitric oxide) and NO^+ (nitrosonium ion).

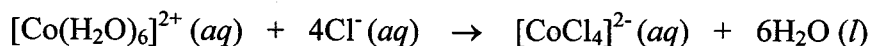
(10 marks)

SECTION B

4. (a) Confirm (with calculations) that Cr centre in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ obeys the 18- electron rule but Rh in $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]$ does not. (8 marks)
- (b) Briefly explain the following statements:
- (i) The carbon in a CN^- molecule is more likely to bond to a metal than a nitrogen.
 - (ii) $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$ has the larger energy difference than $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
 - (iii) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is more acidic than $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. (7 marks)
- (c) State whether TiO_2 or Fe_2O_3 is colorless. Discuss the reasons why one of the compounds is colorless while the other is colored. (5 marks)
5. (a) (i) What chemical test would you use to distinguish between $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$? What is the relationship between these two compounds?
- (ii) What isomers are possible for $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$? Draw the isomers. (10 marks)

- 5 -

- (b) When solid CoCl_2 is dissolved in water, a pink solution results and the following equilibrium is established.

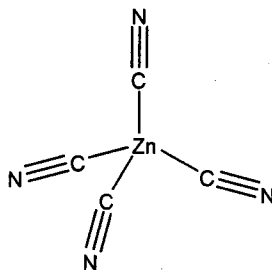


In aqueous solutions, the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion is pink and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ion is blue.

- (i) Describe the shapes or structures for $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ using valence bond theory.
- (ii) What will happen when a concentrated solution of HCl is added to the CoCl_2 solution without changing the volume significantly?

(10 marks)

6. (a) The following figure shows a complex ion that has a charge of 2-:



- (i) Which of the complex ion functions as a Lewis base?
- (ii) What is the correct name for the geometry of this complex ion?
- (iii) What is the oxidation state of the central metal atom?

This complex ion is colorless. Explain why.

(10 marks)

...6/-

- (b) Consider two complexes **A** and **B**. Complex **A** is paramagnetic and complex **B** is diamagnetic. The two complexes are $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ and $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2$.

Answer the following questions.

- (i) What is the oxidation state of Ni and Pd?
 - (ii) How many *d* electrons does each metal have?
 - (iii) What is the coordination number of each complex?
 - (iv) What is the geometry of each complex?
 - (v) Identify which complex is **A** and which is **B**.
 - (vi) Identify the stereoisomers (if any) of each complex.
- (10 marks)

7. (a) (i) Draw the complex $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ showing the optical isomers.
- (ii) If at equilibrium $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ is 0.08 M and $[\text{en}]$ is 0.40 M, calculate $[\text{Ni}^{2+}]$.

Given β_3 for $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ is 4.07×10^{18} .

- (iii) The first and second stepwise formation constants for $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ are given as follows:

$$\log K_1 = 7.66$$

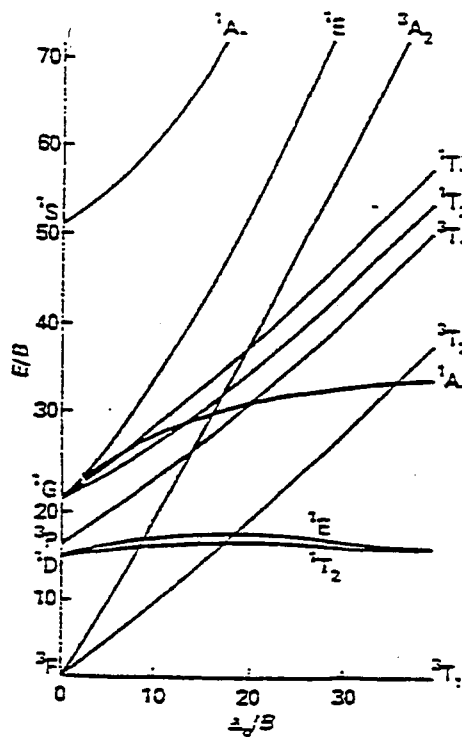
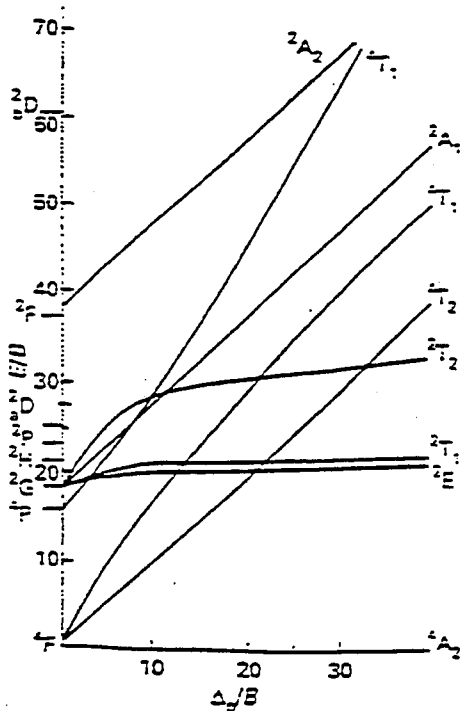
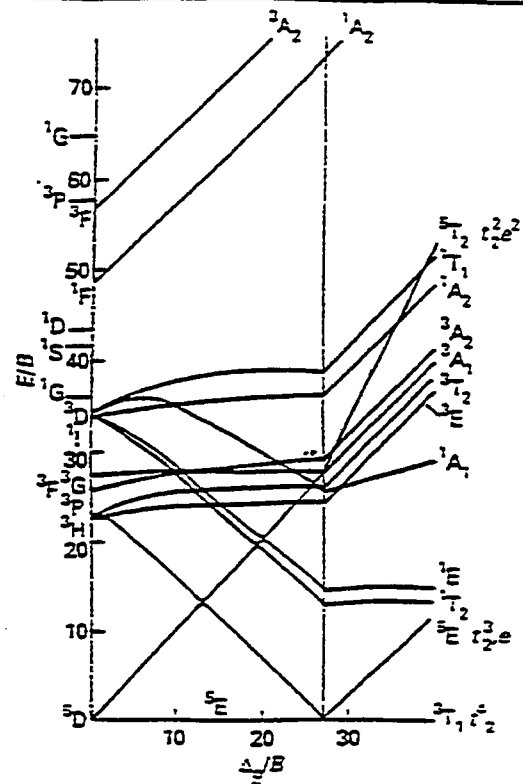
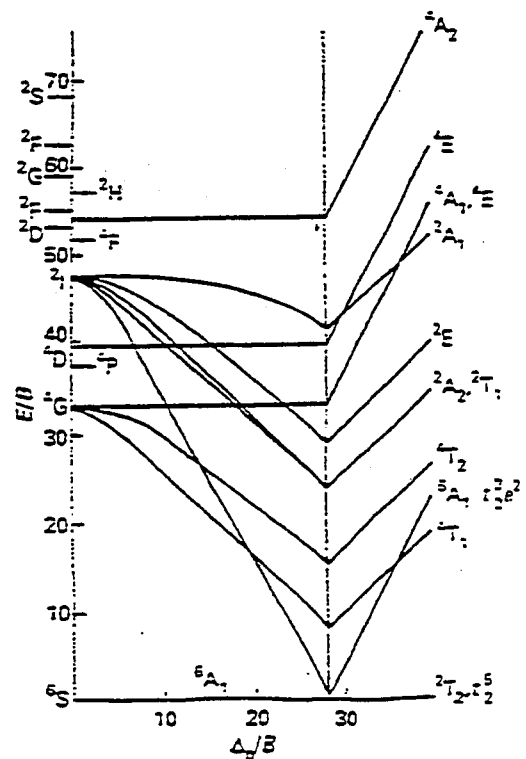
$$\log K_2 = 6.40$$

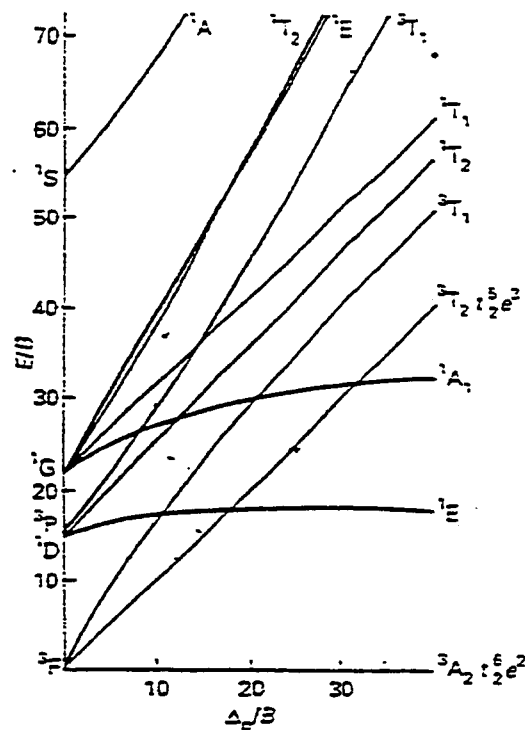
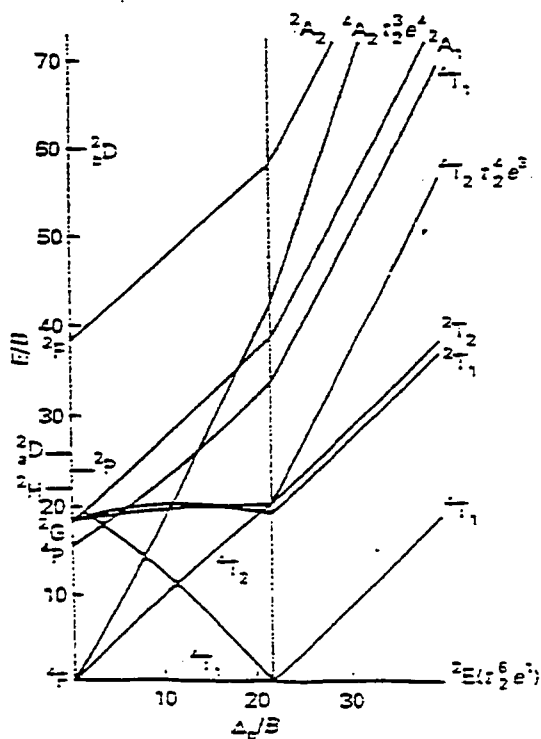
Calculate the third stepwise formation constant.

(10 marks)

- (b) Iron metal or ferrum (Fe) is an important element in the oxygen-transporting process especially in haemoglobin. Describe the characteristic of Fe in deoxyhaemoglobin and oxyhaemoglobin based on coordination chemistry.

(10 marks)

σ^2 with $C = 4.428$  d^3 with $C = 4.58$  d^4 with $C=4.61B$  d^5 with $C = 4.4775$ 

d^8 with $C = 4.709B$  σ^7 with $C = 4.633B$ 

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan.

BAHAGIAN A, diwajibkan jawab **SEMUA** soalan. **BAHAGIAN B**, pilih dan jawab **DUA** (2) soalan sahaja.

Anda perlu mulakan setiap soalan pada muka surat baru.

Anda boleh menjawab sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Appendiks: Gambarajah Tanabe-Sugano

BAHAGIAN A

1. (a) Berikan lima sifat fizikal logam blok-*d*. (5 markah)
- (b) Apakah yang dimaksudkan dengan prinsip elektroneutraliti? Pertimbangkan ion kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, mengikut prinsip elektroneutraliti, untuk kompleks ini menjadi stabil, apakah cas atom pusat dan ligan yang anda jangkakan? Lukiskan struktur kompleks ini dengan menunjukkan geometri dan cas pada atom pusat beserta ligan. (6 markah)
- (c) Dalam sintesis kompleks koordinatan, namakan tiga cara asas yang boleh digunakan untuk mencirikan produk tindak balas yang terhasil. (6 markah)
- (d) Apakah yang dimaksudkan dengan isomer linkej? Berikan satu contoh. (3 markah)
2. (a) Ion ferum (Fe^{3+}) membentuk kompleks $[\text{FeF}_6]^{3-}$ dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dengan ion fluoro (F^-) dan siano (CN^-).
 - (i) Hubungkait penyerapan cahaya (dalam sebutan jarak-gelombang) dengan kompleks Fe masing-masing.
 - (ii) Hitungkan momen magnet (spin-sahaja) bagi $[\text{FeF}_6]^{3-}$ dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
 - (iii) Huraikan perbezaan tenaga penstabilan medan hablur (dalam sebutan D_q) antara $[\text{FeF}_6]^{3-}$ dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. (15 markah)
- (b) Terangkan kesan atas tenaga orbital *d* apabila kompleks diregangkan sepanjang paksi *z*. Operasi ini menghasilkan kompleks satah segiempat sama. (5 markah)

3. (a) Kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ menunjukkan puncak penyerapan dengan dua bonggol pada 1000 nm. Gunakan gambarajah Tanabe-Sugano yang sesuai bagi menjelaskan pemerhatian tersebut. Berikan penjelasan tentang pecahan jalur penyerapan yang menghasilkan dua bonggol tersebut.

(10 markah)

- (b) Bandingkan keupayaan pengikatan koordinatan dan π antara logam bersama CO, NO (nitrik oksida) dan NO^+ (ion nitrosonium).

(10 markah)

BAHAGIAN B

4. (a) Tunjukkan (dengan pengiraan) bahawa pusat Cr dalam $[\eta^6\text{(C}_6\text{H}_6)\text{Cr(CO)}_3]$ mematuhi peraturan 18-elektron manakala Rh dalam $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh(CO)}_2]$ tidak mematuhi. (8 markah)

- (b) Huraikan secara ringkas pernyataan berikut:

- (i) Karbon dalam molekul CN^- lebih cenderung untuk terikat dengan logam jika dibandingkan dengan nitrogen.
- (ii) $[\text{Co(CO)}_6]^{3+}$ mempunyai perbezaan tenaga yang lebih tinggi dibandingkan dengan $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$.
- (iii) $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ didapati lebih berasid berbanding dengan $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

(7 markah)

- (c) Nyatakan sama ada TiO_2 atau Fe_2O_3 tidak mempunyai warna. Jelaskan sebab kenapa salah satu daripada sebatian tersebut tidak berwarna tetapi satu lagi berwarna.

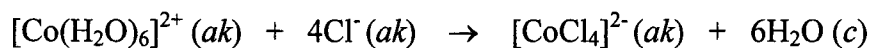
(5 markah)

5. (a) (i) Apakah ujian kimia yang anda akan gunakan untuk membezakan antara $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$? Apakah hubungan antara kedua-dua sebatian itu?
- (ii) Keisomeran apakah yang mungkin wujud pada ion kompleks $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$? Lukiskan isomer tersebut.

(10 markah)

- 13 -

- (b) Apabila pepejal CoCl_2 dilarutkan dalam air, satu larutan merah jingga terhasil dan keseimbangan berikut dicapai:

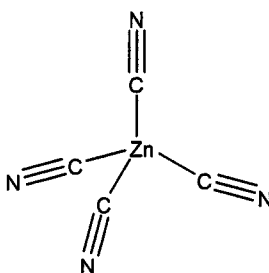


Dalam larutan akueus, ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ berwarna merah jingga dan ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ pula wujud dalam warna biru.

- (i) Huraikan bentuk atau struktur bagi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dan $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ menggunakan teori ikatan valens.
- (ii) Apakah akan terjadi jika satu larutan HCl yang pekat ditambahkan kepada larutan CoCl_2 tanpa mengubah dengan ketara isipadunya?

(10 markah)

6. (a) Rajah berikut menunjukkan kompleks ion yang bercas 2-:



- (i) Bahagian manakah pada kompleks ini berfungsi sebagai bes Lewis?
- (ii) Apakah nama yang betul untuk geometri kompleks ion ini?
- (iii) Apakah nombor pengoksidaan logam pusat kompleks ini?

Kompleks ion ini tidak berwarna. Jelaskan kenapa.

(10 markah)

(b) Pertimbangan kompleks A dan kompleks B. Kompleks A bersifat paramagnetik dan kompleks B pula diamagnetik. Kompleks tersebut adalah $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ dan $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2$. Jawab soalan berikut.

- (i) Apakah keadaan pengoksidaan setiap logam bagi kedua kompleks tersebut?
- (ii) Berapa bilangan elektron d pada setiap logam?
- (iii) Apakah nombor koordinatan bagi kedua kompleks tersebut?
- (iv) Apakah geometri bagi setiap kompleks tersebut?
- (v) Nyatakan manakah antara kompleks di atas sebagai kompleks A dan kompleks B.
- (vi) Kenalpasti kesemua stereoisomer bagi setiap kompleks.

(10 markah)

7. (a) (i) Lukiskan kompleks $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ dengan menunjukkan isomer optik.
- (ii) Jika kepekatan $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ dan $[\text{en}]$ pada keseimbangan masing-masing didapati sebagai 0.08 M dan 0.40 M, hitungkan $[\text{Ni}^{2+}]$.

Diberikan β_3 bagi $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ialah 4.07×10^{18} .

- (iii) Pemalar pembentukan seselangkah pertama dan kedua bagi $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ diberikan seperti berikut:

$$\log K_1 = 7.66$$

$$\log K_2 = 6.40$$

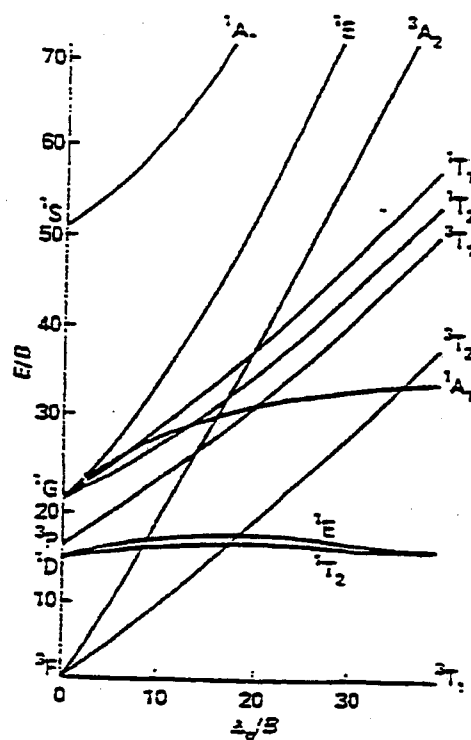
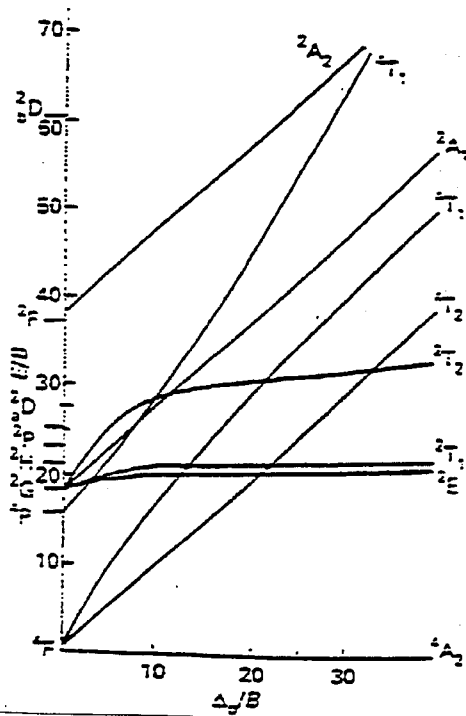
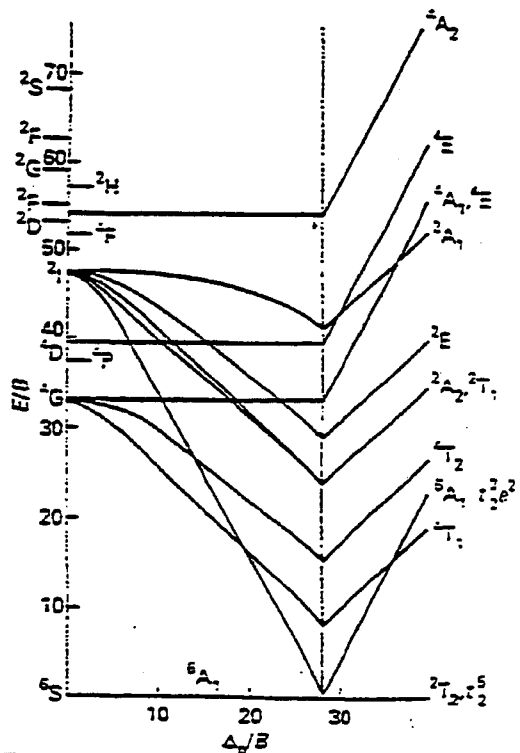
Hitungkan pemalar pembentukan seselangkah yang ketiga.

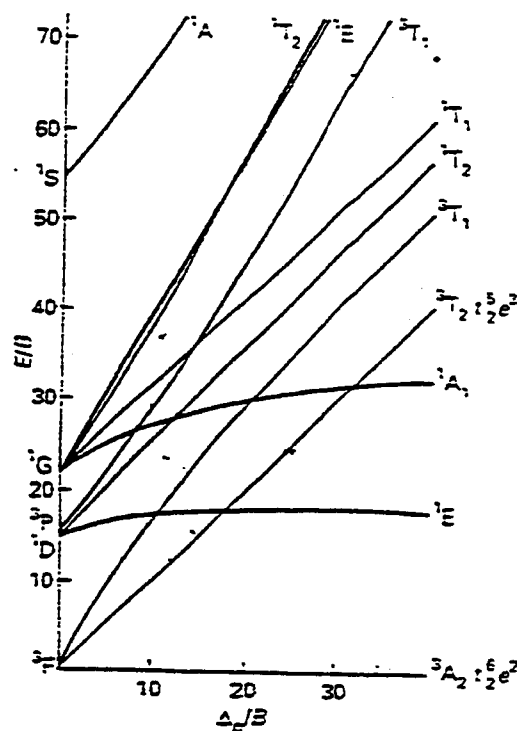
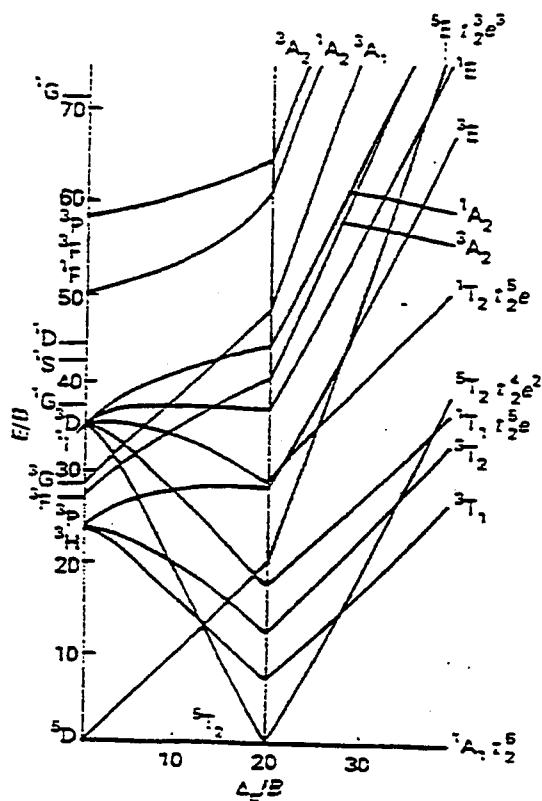
(10 markah)

- 15 -

- (b) Logam besi atau ferum (Fe) merupakan unsur yang penting dalam proses pembawa oksigen, khasnya dalam haemoglobin. Huraikan ciri bagi Fe dalam deoksihaemoglobin dan oksihemoglobin dengan berdasarkan kimia koordinatan.

(10 markah)

σ^2 with $C = 4.428$  d^3 with $C = 4.5B$ [illegible] σ^5 with $C = 4.4775$ 

d^8 with $C=4.7098$  d^7 with $C = 4.633B$ 